Über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf gechlorte und bromierte aromatische Amine.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Walter Heinrici

aus Eisenach.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1895.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0026

Einleitung.

Unter Zugrundelegung der Arbeiten von A. Michaelis und G. Schulze[1] und P. Otto[2], welche die Einwirkungsprodukte von Phosphoroxychlorid auf Anilin und Toluidin bezw. p-Chloranilin und Diphenylamin festgestellt hatten, wurde mir von Herrn Professor A. Michaelis die Aufgabe gestellt, die Reaktionserscheinungen zwischen Phosphoroxychlorid und einem zweifach gechlorten Anilin, sowie einem einfach bromierten Toluidin zu untersuchen. Es wurde dazu das m-Dichloranilin und das Monobromparatoluidin gewählt.

G. Schulze hatte das Phosphoroxychlorid mit Anilin, Ortho- und Para-Toluidin in Reaktion gebracht und war bei Verwendung der betreffenden salzsauren Salze und Innehaltung des Mengenverhältnisses: 1 Molekül salzsaures Salz und 2 Moleküle Phosphoroxychlorid zu Verbindungen gelangt, die nach der allgemeinen Formel:

$$R.NH.P\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}$$

zusammengesetzt sind und die er als n-Oxychlorphosphine bezeichnete.

---

[1] Ber. d. D. chem. Ges. 26, 2937; 27, 2572.

[2] Inaug.-Dissert. Rostock 1895.

Aus diesen Körpern stellte er weiter durch Ersetzung der Cl-Atome durch Alkoholradikale gut krystallisirende Ester dar. P. Otto erhielt die gleichen Verbindungen von Diphenylamin und p-Chloranilin, wie es auch im vorliegenden Falle gelang, die entsprechenden Analoga des Monobromparatoluidins und Dichloranilins zu erhalten.

Die Versuche zur Darstellung der sekundären n-Oxychlorphosphine von der allgemeinen Zusammensetzung:

$$(R.NH)_2.P\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}$$

scheinen zu beweisen, dass durch den Eintritt von Halogen in das Radikal die Bildung eines sekundären n-Oxychlorphosphins erschwert und schliesslich bei noch halogenreicherem Radikal unmöglich wird. So erhielt G. Schulze die sekundären n-Oxychlorphosphine des Anilins, Ortho- und Para-Toluidins noch leicht und in guten Krystallen. P. Otto konnte noch eine harzige Masse erhalten, die das sekundäre n-Oxychlorphosphin enthielt, wenn dasselbe auch nicht mehr daraus zu isolieren war. Beim Dichloranilin und Monobromparatoluidin erfolgte eine Reaktion in diesem Sinne überhaupt nicht mehr.

Ähnlich waren die Erscheinungen bei der Darstellung der zugehörigen Säuren. Während G. Schulze dieselben ohne Schwierigkeit und wohl krystallisiert erhielt, und P. Otto dieselbe aus der oben erwähnten harzigen Masse noch abscheiden und in krystallinischen Zustand bringen konnte, gelang es bei Dichloranilin wenigstens noch, dieselbe auf indirektem Wege aus der Oxyphosphazoverbindung, wenn auch nur als einen amorphen und wenig beständigen Körper zu erhalten; beim Bromtoluidin schlug auch dieses Verfahren fehl.

P. Otto berichtet dann weiter über höchst beständige Verbindungen, die bei der Einwirkung von 1 Molekül Phosphoroxychlorid auf 2 Moleküle salzsaures p-Chlor-

anilin resultierten und die Oxyphosphazoverbindungen genannt wurden, von der allgemeinen Zusammensetzung:

$$R.N:PO.NH.R.$$

Diese Körper sind von grosser Beständigkeit, unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von siedendem Eisessig, und zeichnen sich durch ihren hohen Schmelzpunkt aus. Die analogen Körper, welche ich aus Dichloranilin und Bromtoluidin erhielt, zeigten die gleichen Eigenschaften, jedoch fand beim Auflösen in heissem Eisessig eine Spaltung in tertiäres Phosphinoxyd, Phosphorsäure und Amin statt.

Die tertiären Phosphinoxyde, welche P. Otto durch Erhitzen von 6 Molekülen freiem Amin mit einem Molekül Phosphoroxychlorid erhielt, zeigten die gleichen Eigenschaften wie die Verbindungen, welche unter denselben Bedingungen aus dem Dichloranilin und Bromtoluidin hergestellt wurden.

Experimenteller Teil.

Monobromparatoluidin-n-Oxychlorphosphin.

$$C_6H_3Br<\begin{matrix}CH_3\\NHPOCl_2\end{matrix}.$$

Zur Herstellung von salzsaurem Monobromtoluidin wurden 20 g desselben in Äther gelöst und mit gasförmiger Salzsäure übersättigt. Das salzsaure Salz schied sich alsbald als ein weisser Brei ab, der so lange auf einem Filter mit Äther ausgewaschen wurde, bis das Abfliessende mit $AgNO_3$ nicht mehr reagierte.

Ein Molekül des völlig trockenen salzsauren Monobromparatoluidins wurde mit zwei Molekülen Phosphoroxychlorid zunächst auf dem Wasserbade erhitzt; die Reaktion trat nur sehr langsam ein, weshalb das Gemisch behufs schnellerer Einwirkung im Ölbade auf 120° erhitzt wurde. Nach Verlauf von etwa sechs Stunden war der anfänglich breiartige Kolbeninhalt in eine klare, braunrote, ölartige, schwere Flüssigkeit übergegangen. Während der Reaktion entwichen reichliche Mengen Salzsäuregas. Das Reaktionsprodukt erstarrte in einer Kältemischung nach längerem Reiben mit einem Glasstabe krystallinisch und wurde dann zur Entfernung des überschüssigen Phosphoroxychlorids mehrmals mit wasserfreiem Petroleumäther ausgeschüttelt. In Petroleumäther ist das n-Oxy-

chlorphosphin nahezu unlöslich, leicht löslich dagegen in Benzol. Es wurde aus einem Gemisch von wenig Benzol mit viel Petroleumäther umkrystallisiert und auf diese Weise in farblosen, kurzen, dicken, säulenförmigen Krystallen erhalten. Eine krystallogrophische Bestimmung derselben liess sich wegen der Unbeständigkeit der Verbindung an der Luft nicht ausführen.

Das n-Oxychlorphosphin zersetzt sich mit Wasser, besonders beim Erwärmen, sehr rasch, wobei es zuerst zu ölartigen Tropfen zusammenschmilzt; von wässrigen Alkalien wird es unter Bildung der Salze der n-Phosphinsäure klar gelöst.

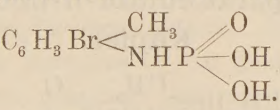
Die Analyse der frisch umkrystallisierten Verbindung ergab folgendes Resultat:

Chlorbestimmung:

0,3567 g Substanz gaben 0,3365 g AgCl, entsprechend einem Gehalte von:

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 23,33 %,	23,43 %.

Monobromparatoluidin-n-Phosphinsäure.



Zur Herstellung dieser Verbindung wurde das Monobromparatoluidin-n-Oxychlorphosphin in überschüssiger wässriger Ammoniakflüssigkeit, unter Vermeidung von Erwärmung, gelöst und mit verdünnter Salzsäure im Überschuss gefällt. Der reichlich entstandene voluminöse Niederschlag wurde mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Ablaufende durch $AgNO_3$ nicht mehr getrübt wurde.

Die pulverige Säure erwies sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von sehr kleinen Prismen; es gelang aber nicht, grössere Krystalle zu erzielen, da sich der Körper aus seinen Lösungen in verdünntem Alkohol

stets wieder in der eben erwähnten mikrokrystallinischen Form ausschied. Die Säure ist in Äther und kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, doch tritt bei letzterer Lösungsart schnell Zersetzung unter Abscheidung von Monobromparatoluidin ein. Die Säure schmilzt bei 142 °.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1973 g Substanz gaben 0,2265 g CO_2 und 0,0823 g H_2O, was einem Gehalt von:

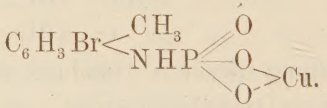
Gefunden:	Berechnet:
C = 31,30 %	31,57 %
H = 4,63 %	3,38 %

entspricht.

II. 0,2136 g Substanz gaben 0,2469 g CO_2 und 0,0728 g H_2O, entsprechend einem Gehalt von:

Gefunden:	Berechnet:
C = 31.47 %	31,57 %
H = 3,49 %.	3,38 %.

Monobromparatoluidin-n-phosphinsaures Kupfer.



Zur Darstellung dieses Salzes wurde die Säure in wässrigem Ammoniak gelöst, genau neutralisiert und eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer hinzugefügt. Sofort entstand ein reichlicher blaugrüner Niederschlag, welcher abfiltriert und gut ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen zeigte er eine rein grüne Farbe.

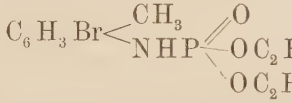
Das Kupfersalz konnte, ebenso wie die Säure, nur in mikrokrystallinischem Zustande erhalten werden, da es sich nach dem Trocknen weder in siedendem Wasser, noch in Alkohol löste.

Eine Kupferbestimmung gab folgende Zahlen:

0,2623 g Substanz gab 0,6374 g CuO, entsprechend einem Gehalte von:

Gefunden:	Berechnet:
Cu = 19,35 %.	19,26 %.

Monobromparatoluidin-n-phosphinsäure-äthylester.



5 g Monobromparatoluidin-n-oxychlorphosphin wurden in einem Überschuss von absolutem Alkohol gelöst. Unter ziemlich starker Bräunung der Flüssigkeit fand schon bei 70—75° die Veresterung statt, welche sich durch lebhaftes Aufwallen kundgab. Zur Milderung der Reaktion musste die Flamme entfernt werden und verlief die Einwirkung alsdann ruhig. Zur Trennung des Esters von dem überschüssigen Alkohol wurde der Kolbeninhalt, nach vorhergegangener Abkühlung, im Scheidetrichter mit viel kaltem Wasser gut durchgeschüttelt. Beim Absetzen sank der Ester als ein schweres Öl zu Boden, welches möglichst vom Wasser getrennt und schliesslich mit Äther aufgenommen wurde. Diese Lösung wurde über frisch geglühtem kohlensauren Kali getrocknet und langsam verdunstet. Dabei hinterblieb der Ester in Form von langen Nadeln, denen eine braune ölige Masse noch hartnäckig anhaftete. Durch Aufstreichen auf Thonplatten und wiederholtes Umkrystallisieren aus Äther wurde er schliesslich in prächtigen weissen, stark seidenglänzenden Krystallnadeln erhalten.

Der Ester ist in Äther, Chloroform und Alkohol leicht, in kaltem Wasser unlöslich. Gegen warmes Wasser ist er ziemlich beständig; er schmilzt zu kleinen Tröpfchen zusammen, die jedoch beim Erkalten wieder erhärten.

Erst bei anhaltendem Kochen tritt Zersetzung ein. Der Schmelzpunkt liegt bei 102°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

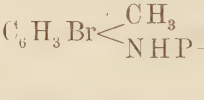
0,1632 g Substanz gaben 0,2431 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von:

Gefunden:	Berechnet:
C = 40,62 %	40,99 %

und 0,0797 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
H = 5,42 %.	5,27 %.

Monobromparatoluidin-n-phosphinsäure-Kalium-Äthylester.



Gelegentlich der Darstellung der vorhergehenden Verbindung wurde beim Trocknen der ätherischen Lösung des Esters mit kohlensaurem Kali ein Körper erhalten, der sich durch seine Unlöslichkeit in Äther und seine Leichtlöslichkeit in Wasser auszeichnete. Er krystallisirte aus Wasser in weissen, fettglänzenden Blättchen, deren hoher Schmelzpunkt — 251° — sowie die deutliche Kaliumfärbung der nicht leuchtenden Flamme annehmen liess, dass ein Kaliumsalz des Äthylesters von obiger Zusammensetzung vorliege. Eine Kaliumbestimmung als Kaliumplatinchlorid bestätigte diese Annahme.

0,1936 g angewandte Substanz ergaben 0,1411 g K_2PtCl_6, was einem Kaliumgehalt von:

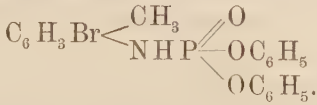
Gefunden:	Berechnet:
K = 11,80 %	11,74 %

entspricht.

Die Bildung dieses Kaliumsalzes erfolgte jedoch nur, wenn ein stark wasserhaltiger Äther durch kohlensaures Kali getrocknet werden sollte; war der Äther ziemlich

wasserfrei, so wirkte das Kaliumcarbonat nicht auf den Ester ein.

Monobromparatoluidin-n-phosphinsäure-phenylester.



Zwei Moleküle vollkommen wasserfreien Phenols wurden mit einem Molekül Monobromparatoluidin-n-oxychlorphosphin in einem Kölbchen über freier Flamme erhitzt. Bei 250° trat die Reaktion langsam ein und wurde bei 265° so heftig, dass sie durch Entfernen der Flamme gemildert werden musste; dabei entwichen reiche Mengen Salzsäuregas. Nach dem Erkalten wurde die ganze Masse im Scheidetrichter mit viel kaltem Wasser durchgeschüttelt, wobei sich ein schweres dunkelbraunes Öl zu Boden senkte. Letzteres wurde vom Wasser getrennt, in Äther gelöst und über frisch geglühtem kohlensauren Kali getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers erstarrte die ganze Masse krystallinisch und wurde zur Entfernung des flüssig gebliebenen Teiles auf Thonplatten gestrichen. Der Ester hinterblieb dabei in Gestalt feiner biegsamer Nadeln, denen jedoch hartnäckig geringe Mengen einer gelblich färbenden Substanz anhingen. Um ihn davon zu befreien, wurde er in Alkohol gelöst und längere Zeit am Rückflusskühler mit Tierkohle gekocht. Beim Auskrystallisieren wurde er dann in langen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt von 126° besassen.

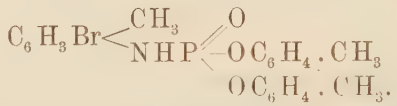
Der Ester ist vollkommen neutral, leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich jedoch in kaltem Wasser; beim Erhitzen erleidet er allmählich Zersetzung.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

0,1140 g Substanz lieferten 0,2267 g CO_2 und 0,0425 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C = 54,22 %	54,54 %
H = 4,13 %.	4,06 %.

Monobromparatoluidin-n-phosphinsäure-para-Kresylester.



Die Darstellung dieses Esters erfolgte analog der des Phenylesters. Das Kölbchen wurde längere Zeit bei 270° im Ölbade erhitzt und erfolgte die Veresterung, unter reichlicher Entbindung von Salzsäuregas, etwas langsamer, als bei der vorhergehenden Verbindung. Die Reindarstellung war sonst die gleiche wie bei diesem. Zum Unterschied von Phenylester waren die weissen Krystalle zu schönen federartigen Aggregaten vereinigt; ihr Schmelzpunkt lag bei 154°.

Der Kresylester ist in Alkohol und Äther sehr leicht, in Wasser unlöslich. Beim Kochen mit Wasser wird der Ester erst wenig unter dem Siedepunkte desselben zersetzt, doch tritt dann der Zerfall ziemlich plötzlich, unter Auftreten des charakteristischen Geruches des para-Kresols, ein.

Die Bestimmung von C und H ergab folgende Zahlen:

0,1865 g Substanz gaben 0,3852 g CO_2 und 0,0879 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C = 56,29 %	56,50 %
H = 5,23 %	4,70 %

Dichloranilin-n-oxychlorphosphin.

$C_6H_3Cl_2 . NH . POCl_2$.

Zur Darstellung des Dichloranilins wurden nach der

Angabe von Beilstein und Kurbatow[1] 500,0 g Acetanilid in 2000,0 g Eisessig gelöst und unter anfänglichem Abkühlen so lange trockenes Chlorgas eingeleitet, bis der Apparat um 502 g an Gewicht zugenommen hatte. Es musste dabei insofern von der Vorschrift abgewichen werden, als der Kolbeninhalt bereits vor genügender Sättigung zu einer festen Masse erstarrte und deshalb der Rest des Chlors unter Erwärmen des Kolbens eingeführt wurde. Das so erhaltene Dichloracetanilid wurde dann durch Kochen mit starker Natronlauge verseift und das freie Dichloranilin mit Wasserdämpfen übergetrieben. Es schied sich alsbald als ein strahlig-krystallinischer Körper in dem Destillat aus, welcher zur Trennung von dem beigemengten Monochloranilin fraktioniert wurde; es schmolz bei 63 ° und siedete bei 245 °.

Die Darstellung des salzsauren Dichloranilins erfolgte dann analog der des salzsauren Monobromparatoluidins und verlief die Reaktion mit Phosphoroxychlorid ebenso glatt wie bei jenem.

Ein Molekül völlig trockenes salzsaures Dichloranilin wurde mit zwei Molekülen Phosphoroxychlorid im Ölbade erhitzt. Bereits bei 145 ° wurde die Reaktion unter starker Salzsäuregasentbindung eine sehr lebhafte, weshalb diese Temperatur nicht überschritten wurde. Schon nach drei Stunden war sämtliches salzsaure Dichloranilin verschwunden und eine klare hellbraune ölige Flüssigkeit entstanden. Diese erstarrte beim Abkühlen zu einer gelblichen krümeligen Masse, welche zur Entfernung des überschüssigen Phosphoroxychlorids wiederholt mit wasserfreiem Petroleumäther ausgewaschen wurde. In Petroleumäther war das Dichloranilin-n-oxychlorphosphin etwas löslicher als das entsprechende n-Oxychlorphosphin des Monobromparatoluidins und schied sich hieraus, sowie aus einem

[1] Annal. 182, 95.

Gemisch von wenig Benzol und viel Petroleumäther in schönen blumenkohlartigen Krystallaggregaten von radialstrahligem Bau aus. Die Zugehörigkeit zu einem Krystallsystem liess sich nicht genauer bestimmen, nur konnte bemerkt werden, dass sie stark doppelbrechend wirkten.

Diese eigenartige Krystallanordnung ist sämtlichen weiter unten zu beschreibenden Derivaten des Dichloranilin-n-oxychlorphosphins eigen. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 126 °.

Von Wasser wird es sehr leicht zersetzt, wässrige Alkalien lösen es klar unter Bildung der Salze der n-Phosphinsäure.

Der Gesamtchlorgehalt wurde durch Glühen mit Ätzkalk bestimmt und folgendes Ergebnis gefunden:

I. 0,3116 g Substanz gaben 0,6340 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 50,51 %.	50,89 %.

II. Aus 0,2814 g Substanz wurden 0,5756 g AgCl erhalten.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 50,74 %	50,89 %.

Dichloranilin-n-phosphinsäure.

Das Dichloranilin-n-oxychlorphosphin wurde zur Darstellung dieser Verbindung in überschüssigem wässrigem Ammoniak gelöst und die klare Lösung unter Abkühlung mit verdünnter Salzsäure gefällt. Der entstandene reinweisse amorphe Niederschlag wurde auf einem Filter so lange mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis er frei

von Salzsäure war und dann im Exsikkator getrocknet. Das feine weisse Pulver war in kaltem Wasser unlöslich, schwierig in heissem Wasser. Um die Säure krystallinisch zu erhalten, wurde sie in verdünntem Alkohol unter gelindem Erwärmen gelöst und der Alkohol langsam abgedunstet. Sie hinterblieb in sehr kleinen, stark glasglänzenden, dicken Säulen, die aber wegen ihrer ungenügenden Ausbildung nicht krystallographisch bestimmt werden konnten. Die Dichloranilin-n-Phosphinsäure schmilzt bei 167°.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Es wurden verbrannt: 0,2265 g Substanz, welche 0,2441 g CO_2 und 0,0506 g H_2O gaben.

Gefunden:	Berechnet:
C = 29,39 %	27,75 %
H = 2,23 %.	2,47 %.

Dichloranilin-n-phosphinsaures Kupfer.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung diente das Ammonsalz in schwach ammoniakalischer Lösung. Auf Zusatz von Kupfersulfatlösung schied sich sofort ein blaugrüner Niederschlag aus, der so lange mit Wasser ausgewaschen wurde, bis er nichts Lösliches mehr an dieses abgab. Er wurde als ein blaugrünes körniges Pulver erhalten, das sich in heissem Wasser oder Alkohol nicht löste.

Bestimmung des Kupfers:

0,2153 g Substanz gaben 0,5634 g CuO.

Gefunden:	Berechnet:
Cu = 20,84 %.	20,79 %.

Dichloranilin-n-Phosphinsäureäthylester.

$$C_6H_3Cl_2.NH.P\begin{matrix}=O\\ OC_2H_5\\ OC_2H_5.\end{matrix}$$

In einem Überschuss von völlig wasserfreiem Alkohol wurden 5 g des Dichloranilin-n-Oxychlorphosphins gelöst und vorsichtig erhitzt. Bei etwa 65° begann die Flüssigkeit bereits aufzuschäumen, sodass die Flamme entfernt werden musste; die Reaktion ging dann von selbst zu Ende. Ein erster Versuch dieser Art misslang durch zu starkes Erhitzen des Gemisches, indem sich der gebildete Äthylester unter Abscheidung von salzsaurem Dichloranilin zersetzte. Nach Abkühlung des Reaktionsproduktes wurde dasselbe in kaltes Wasser gegossen und senkte sich der Ester alsbald als ein hellgelbes dünnflüssiges Öl zu Boden. Dieses wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung über kohlensaurem Kali getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers schied sich der Ester in ähnlichen Krystallaggregaten aus, wie bereits beim n-Oxychlorphosphin näher erwähnt wurde, die sich nur durch eine mehr nadelartige Ausbildung der Einzelindividuen von diesen unterschieden. Geringe Mengen eines färbenden flüssiggebliebenen Bestandteiles wurden auf Thonscherben abgesaugt und konnte der Ester nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther zur Analyse verwendet werden. Er ist in Äther, Alkohol und Chloroform leicht löslich, unlöslich in kaltem Wasser und Petroleumäther. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt er anfänglich zu kleinen Tröpfchen zusammen, die sich aber bald zu zersetzen beginnen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 106°.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

Angewandte Substanz: 0,2135 g, daraus erhalten: 0,3139 g CO_2 und 0,0956 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C = 40,14 %	40,26 %
H = 4,97 %.	4,69 %.

Dichloranilin-n-Phosphinsäurephenylester.

$$C_6H_3Cl_2.NH.P\begin{matrix}=O\\ OC_6H_5\\ OC_6H_5.\end{matrix}$$

Die Veresterung des Phenols mit dem Dichloranilin-n-Oxychlorphosphin ging ebenfalls leicht und schnell von statten. Zwei Moleküle entwässertes Phenol wurden mit einem Molekül Dichloranilin-n-Oxychlorphosphin im Ölbade erhitzt.

Zwischen 130 und 140° begann reichlich Salzsäuregas zu entweichen und wurde nun das Bad auf dieser Temperatur erhalten; nach einer halben Stunde war die Reaktion beendet. Der Kolbeninhalt wurde in kaltes Wasser gegossen und das daraus abgeschiedene gelbbraune Öl mit Äther aufgenommen; dieser wurde sodann vom Wasser getrennt, mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und die Lösung zur Krystallisation gebracht. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther war der Körper analysenrein und zeigte das nämliche Verhalten gegen Lösungsmittel, als auch die gleiche Krystallform wie der Dichloranilin-n-Phosphinsäureäthylester. Sein Schmelzpunkt lag bei 132°. Die Analyse gab folgende Zahlen:

Von 0,1662 g Substanz wurden 0,3327 g CO_2 und 0,0536 g H_2O erhalten.

Gefunden:	Berechnet:
C = 54,59 %	54,82 %
H = 3,58 %.	3,55 %.

Dichloranilin-n-Phosphinsäure-para-Kresylester.

$$C_6H_3Cl_2.NH.P\begin{matrix}=O\\ OC_6H_4.CH_3\\ OC_6H_4.CH_3.\end{matrix}$$

Zwei Moleküle wasserfreies Para-Kresol wurden mit einem Molekül Dichloranilin-n-Oxychlorphosphin im Ölbade auf 155—160° erhitzt, und war die Veresterung nach

etwa einstündiger Dauer unter Salzsäuregasentbindung vollendet. Die erhaltene ölartige dunkelbraune Flüssigkeit wurde zuerst mit dünner Natronlauge gewaschen, um etwa überschüssiges Para-Kresol zu entfernen. Im Übrigen verlief die Reindarstellung analog der des Phenylesters, dem der Kresylester auch hinsichtlich seiner Krystallausbildung und Löslichkeitsverhältnisse glich. Sein Schmelzpunkt lag bei 152°.

Bestimmung von C und H.

0,1965 g ergaben 0,4050 CO_2 und 0,0842 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C =	56,18 %	56,87 %
H =	4,28 %.	4,26 %.

Die Versuche, welche angestellt wurden, um bei der Einwirkung von 2 Molekülen salzsauren Dichloranilins, bezw. salzsauren Monobromparatoluidins auf 1 Molekül Phosphoroxychlorid das sekundäre n-Oxychlorphosphin zu erhalten, hatten stets einen negativen Erfolg.

Diese Synthesen wurden teils in der Weise angesetzt, dass das Phosphoroxychlorid auf das trockene salzsaure Salz einwirkte, teils wurde soviel wasserfreies Xylol hinzugefügt, dass ein dünnflüssiger Brei entstand. In jedem Falle zeigte es sich aber, dass beim Erhitzen auf 130° nur das primäre n-Oxychlorphosphin entstand, während beim Erhitzen auf eine höhere Temperatur ich stets die später unten zu beschreibenden Oxyphosphazoverbindungen, oder Gemenge aus beiden erhielt. Aus diesen Oxyphosphazoverbindungen konnten dann aber durch Addition von Phenol die Phenylester der sekundären Säuren erhalten werden, sowie bei dem Oxychlorphosphin des Dichloranilins durch Addition von Wasser auch die Säure selbst.

Oxyphosphazomonobromtoluolbromtoluid.

$$C_6H_3Br<\begin{matrix}CH_3 & CH_3\\ N:PO.NH\end{matrix}>BrH_3C_6.$$

Zwei Moleküle trockenes salzsaures Monobrompara-

toluidin und ein Molekül Phosphoroxychlorid wurden mit soviel wasserfreiem Xylol angerührt, bis ein dünner Brei entstanden war. Diese Masse wurde am Rückflusskühler im Ölbade erhitzt, wobei sich bei 150° die erste schwache Salzsäuregasentbindung zeigte. Die Reaktion wurde bei 160° lebhafter und wurde bei dieser Temperatur zu Ende geführt, was daran zu erkennen war, dass die Salzsäuregasentwicklung aufgehört hatte und eine klare braungelbe ölige Flüssigkeit entstanden war. Bei einem zweiten Versuche war die Temperatur versehentlich bis auf etwa 175° gestiegen und dadurch ein Reaktionsprodukt erhalten worden, das neben geringerer Ausbeute eine schmierige, schwer zu reinigende Verbindung ergab.

Die auf die erste Art und Weise erhaltene ölige Flüssigkeit wurde zur Verdunstung des überschüssigen Xylols in eine Porzellanschale gegossen, wobei die Oxyphosphazoverbindung als eine feste, harte, braungelbe Masse zurückblieb. Dieselbe wurde in einem Porzellanmörser zerkleinert und hierauf anhaltend mit Wasser ausgekocht, um etwa unverändertes salzsaures Monobromparatoluidin, oder primäres n-Oxychlorphosphin zu entfernen. Das Oxyphosphazomonobromtoluolbromtoluidin wird dabei in keiner Weise von dem siedenden Wasser verändert. Der vom Wasser abfiltrierte Körper wurde dann noch etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler mit Alkohol ausgekocht, der aber nur geringe färbende Bestandteile löste.

Die Oxyphosphazoverbindung selbst blieb dabei als ein reinweisses körniges Pulver auf dem Filter zurück. Ihr Schmelzpunkt liegt über 300°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Verbindung unlöslich; heisse Salzsäure oder Natronlauge wirken nicht auf dieselbe ein, nur siedender Eisessig löste sie allmählich und zwar, wie sich herausstellte, unter Spaltung in das weiter unten zu besprechende tertiäre n-Phosphinoxyd des Monobromparatoluidins. Diese Spaltung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$2\left(C_6H_3Br<\begin{matrix}CH_3\\N:PO.NH\end{matrix}>BrH_3C_6\right)+3H_2O=$$

$$3\left(C_6H_3Br<\begin{matrix}CH_3\\NH\end{matrix}\right)PO+PO(OH)_3+C_6H_3Br<\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}.$$

Als eine Eigentümlichkeit des Körpers muss es angesehen werden, dass die Kohlenwasserstoffbestimmungen nach der üblichen Methode beim Verbrennen mit Kupferoxyd, bezw. Bleichromat, immer ungenügende Resultate ergaben. Hingegen wurden bei den Kohlenstoffbestimmungen auf nassem Wege nach Messinger[1] durch Oxydation der Substanz mit Schwefel-Chromsäure befriedigende Ergebnisse erhalten. Der Gesamtbromgehalt wurde durch Glühen mit Kalk festgestellt.

Kohlenstoffbestimmungen:

I. 0,2642 g Substanz lieferten 0,3857 g CO_2.

Gefunden:	Berechnet:
C = 39,78 %	40,38 %.

II. Aus 0,2278 g Substanz wurden 0,3370 g CO_2 erhalten.

Gefunden:	Berechnet:
C = 40,23 %	40,38 %.

Brombestimmung:

0,3018 g Substanz gaben 0,2707 g AgBr, entsprechend 0,1151 g Brom.

Gefunden:	Berechnet:
Br = 38,13 %.	38,46 %.

Di-Monobromtoluidin-n-Phosphinsäurephenylester.

$$C_6H_3Br<\begin{matrix}CH_3\\NH.PO.NH\\|\\O.C_6H_5\end{matrix}>BrH_3C_6$$

Diese Verbindung entsteht, wie schon oben angegeben,

[1] Berichte, 23. 2756.

durch Erhitzen der Oxyphosphazoverbindung mit Phenol durch einfache Addition, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_3Br{<}\begin{matrix}CH_3\\N:PO.NH\end{matrix}{>}\begin{matrix}CH_3\\Br\,H_3C_6\end{matrix}+C_6H_5.OH=$$

$$2\left(C_6H_3Br{<}\begin{matrix}CH_3\\NH\end{matrix}\right)PO.O.C_6H_5.$$

Zur Ausführung der Reaktion wurde das Oxyphosphazomonobromtoluolbromtoluid mit einem Überschuss von Phenol auf 140—145° im Ölbade erhitzt. Nach etwa 1½ Stunden war alles Oxyphosphazomonobromtoluolbromtoluid verschwunden und eine hellbraungelbe klare Flüssigkeit entstanden, die auch nach dem Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur nicht erstarrte. Auf Zusatz von etwas Alkohol blieb die Flüssigkeit klar, nach dem Hinzufügen von Wasser entstand jedoch eine starke weisse Trübung. Das Reaktionsprodukt wurde infolgedessen in viel kaltes Wasser gegossen und gut durchgerührt; ein reichlicher weisser krystallinischer Niederschlag setzte sich ab, während geringe Mengen eines bräunlichen Öles obenauf schwammen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, gut ausgewaschen, bis alles überschüssige Phenol entfernt war, und in Alkohol aufgenommen, in dem er sich ziemlich leicht löste. Er krystallisierte hieraus in kleinen, stark seidenglänzenden Blättchen, die den Schmelzpunkt von 221° besassen. Siedendes Wasser verändert den Ester nicht. Die Analyse bestätigte obige Formel.

Aus 0,1864 g Substanz erhielt ich 0,3204 g CO_2.

Gefunden:	Berechnet:
C = 46,87 %.	47,05 %.

Eine Brombestimmung lieferte aus 0,3601 g Substanz 0,2648 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet:
Br = 31,25 %.	31,37 %.

Oxyphosphazodichlorbenzoldichloranilid.

$$C_6H_3Cl_2.N:PO.NH.C_6H_3Cl_2.$$

In einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler

wurden 2 Moleküle trockenes salzsaures Dichloranilin mit einem Molekül Phosphoroxychlorid, dem eine hinreichende Menge wasserfreies Xylol als Verdünnungsmittel zugesetzt war, im Ölbade erhitzt. Zwischen 140 und 145° war die Reaktion unter starker Salzsäureentwicklung schon so lebhaft, dass die Temperatur nicht weiter erhöht zu werden brauchte. Nach etwa zweistündiger Einwirkung, während welcher Zeit fast sämmtliches salzsaure Dichloranilin in Lösung gegangen war, begann sich an der Wandung des Kolbens ein weisslicher fester Körper auszuscheiden, dessen Menge ziemlich rasch wuchs und schliesslich den ganzen Raum der vorherigen Flüssigkeit einnahm. War dieser Punkt eingetreten, so wurde der Kolben aus dem Ölbade genommen, zertrümmert und die harte kuchenartige Masse im Mörser zerstossen. Es wurde dann weiter verfahren, wie schon beim Oxyphosphazobromtoluolbromtoluidin angegeben ist. Zuerst wurde das Produkt längere Zeit mit Wasser und hierauf mit Alkohol ausgekocht und so als ein ganz weisses körniges Pulver erhalten, dessen Schmelzpunkt über 300° lag.

Das Oxyphosphazodichlorbenzoldichloranilid zeigte im Allgemeinen dieselben Eigenschaften, wie die entsprechende Verbindung des Bromtoluidins. Es ist in den allgemein angewandten Lösungsmitteln unlöslich wie dieses, unterscheidet sich aber dadurch, dass es von starker wässeriger Natronlauge beim Erhitzen leicht aufgenommen wird, und dass diese nach dem Verdünnen mit Wasser und Übersättigen mit Salzsäure einen Körper fallen lässt, der ausgesprochenen Säurecharakter besitzt. Durch kochenden Eisessig wird die Oxyphosphazoverbindung gleichfalls gelöst und in das tertiäre Phosphinoxyd des Dichloranilins, Phosphorsäure und Dichloranilin gespalten.

$$2\,(C_6H_3Cl_2\,.\,N:PO\,.\,NHC_6H_3Cl_2) + 3\,H_2O$$
$$= 3\,(C_6H_3Cl_2\,.\,NH)\,PO + PO(OH)_3 + C_6H_3Cl_2\,.\,NH_2.$$

Die Kohlenstoffbestimmungen wurden wiederum nach dem Messinger'schen Verfahren ausgeführt.

Kohlenstoffbestimmung:

0,2118 g Substanz gaben 0,3033 g CO_2.

Gefunden:	Berechnet:
C = 39,06 %.	39,13 %.

Chlorbestimmung:

0,2704 g Substanz lieferten 0,4161 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 38,16 %	38,58 %

Sekundäre Dichloranilin-n-Phosphinsäure.

$(C_6H_3Cl_2.NH)_2.PO.OH$.

Wie bei der Beschreibung des Oxyphosphazodichlorbenzoldichloranilids hervorgehoben wurde, zeigt dieses die Eigentümlichkeit, von heisser wässriger Natronlauge gelöst zu werden. Es wurde dazu eine Natronlauge angewendet, welche in 5 Teilen etwa 1 Teil Ätznatron enthielt. Erheblich schwächere Laugen wirkten schon nicht mehr auf die Oxyphosphazoverbindung ein.

Beim Erhitzen trat dann Lösung ein unter Abscheidung eines schweren ölartigen Körpers, der sich aber auf Zusatz von mehr Wasser wieder klar löste und von dem die Annahme berechtigt erschien, dass er das in der konzentrierten Lauge schwer lösliche Natriumsalz der sekundären Dichloranilin-n-Phosphinsäure sei.

Die Lösung wurde dann durch viel Wasser verdünnt und unter guter Abkühlung mit Salzsäure übersättigt. Der dabei ausfallende weisse klebrige Körper konnte nach einer nochmaligen Lösung und Fällung in pulveriger Form erhalten werden. Er besass den auffallend niedrigen Schmelzpunkt von 57 °. In Wasser war die Säure unlöslich, leicht aber in Natronlauge, Ammoniak und Alkohol. Beim Verdunsten des letzteren Lösungsmittels schied sie sich auch nur wieder als ein weisses

Pulver, ohne krystallinische Struktur, aus. Die Säure färbte sich bei Aufbewahren an der Luft bald braun.

Kohlenstoffbestimmung:

0,1371 g Substanz gaben 0,1871 g CO_2.

Gefunden:	Berechnet:
C = 37,21 %.	37,30 %.

Chlorbestimmung:

0,3548 g Substanz lieferten 0,5252 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 36,61 %	36,78 %

Stickstoffbestimmung:

0,3211 g Substanz gaben 20,6 ccm N bei einem Barometerstande von 758 mm und einer Temperatur von 22,5 °.

Gefunden:	Berechnet:
N = 7,24 %.	7,25 %.

Phenylester der sekundären Dichloranilin-n-Phosphinsäure.

$$C_6H_3Cl_2NH.PO.NH.C_6H_3Cl_2$$
$$|$$
$$O.C_6H_5.$$

Analog dem Di-monobromtoluidin-n-phosphinsäurephenylester wurde versucht, ein Anlagerungsprodukt des Phenols an das Oxyphosphazodichlorbenzoldichloranilid herzustellen, was jedoch erst nach mehreren missratenen Synthesen gelang. Die Reaktion war bei dem Bromtoluidin bei 140 ° langsam erfolgt und erst nach etwa 1½ Stunden beendigt. Bei dem Dichloranilin erfolgte die Lösung der Oxyphosphazoverbindung durch das Phenol schon bei 135 ° in 1—2 Minuten, und es entstand ein bräunliches Öl, das selbst in einer Kältemischung nicht fest wurde. Das Reaktionsprodukt wurde schliesslich in Wasser gegossen, mit dem es eine milchartige Trübung gab. Nach mehrstündigem Stehen kry-

stallysierten hieraus die langen charakteristischen Nadeln des freien Dichloranilins heraus, während sich am Boden des Gefässes eine braune harzige Masse abgesetzt hatte; in der wässrigen Flüssigkeit konnte Phosphorsäure nachgewiesen werden. Das Oxyphosphazodichlorbenzoldichloranilid war also durch das siedende Phenol vollständig zersetzt worden.

Es gelang schliesslich, bei 120° und sechsstündiger Einwirkung ein Produkt zu erhalten, welches, bis auf seine Zersetzlichkeit durch siedendes Wasser, vollständig die Eigenschaften des Di-monobromtoluidin-n-phosphinsäurephenylesters besass. Es schmolz bei 227°. Aus Alkohol wurde es in kleinen seidenglänzenden Schüppchen erhalten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1842 g Substanz lieferten 0,3154 g CO_2.

Gefunden:	Berechnet:
C = 46,69 %.	46,57 %.

0,3021 g Substanz gaben 0,3725 g AgCl,

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 30,60 %.	30,73 %.

Tertiäres Phosphinoxyd des Monobromparatoluidins.

$$\left(C_6H_3Br{<}\begin{matrix}CH_3\\NH\end{matrix}\right)_3 . PO.$$

Sechs Moleküle Monobromparatoluidin wurden in einem kleinen Kolben mit einem Molekül Phosphoroxychlorid über freier Flamme bis zur Verflüssigung erhitzt. Dieser Punkt war bald eingetreten und erstarrte der Kolbeninhalt während des Erkaltens zu einer glasartigen Masse. Während der Reaktion sublimierte etwas salzsaures Monobromparatoluidin in den kälteren Teil des Kolbens. Das Reaktionsprodukt wurde einige Zeit mit

Wasser ausgekocht, abfiltriert und so lange mit heissem Wasser nachgewaschen, bis es nichts Lösliches mehr an dieses abgab. Der Rückstand wurde in warmem Alkohol aufgenommen und krystallisierte das tertiäre Phosphinoxyd beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels in kleinen weissen Nadeln aus, die schliesslich zu einem dichten Filzwerk zusammentrockneten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 268°. In Alkohol, Äther und Eisessig ist das tertiäre Phosphinoxyd leicht löslich.

Die Bildung desselben erfolgt nach folgender Gleichung:

$$6\left(C_6H_3Br{<}\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}\right)+POCl_3$$

$$=3\left(C_6H_3Br{<}\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}.HCl\right)+\left(C_6H_3Br{<}\begin{matrix}CH_3\\NH\end{matrix}\right)_3.PO.$$

Kohlenstoffbestimmung:

0,1904 g Substanz gaben 0,2909 g CO_2.

Gefunden:	Berechnet:
C = 41,66 %.	41,86 %.

Brombestimmung:

0,3016 g Substanz lieferten 0,2820 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet:
Br = 39,78 %	39,86 %

Tertiäres Phosphinoxyd des Dichloranilins.

$(C_6H_3Cl_2.NH)_3.PO.$

Ganz gleich der eben beschriebenen Darstellung des tertiären Phosphinoxydes des Monobromparatoluidins wurde auch bei der des Dichloranilins verfahren. Es wurde in feinen seidenglänzenden Nadeln erhalten, die bei 280° schmolzen. Der Körper verhält sich wie das tertiäre Phosphinoxyd des Monobromparatoluidins.

Kohlenstoffbestimmung:

0,2017 g Substanz gaben 0,3004 g CO_2.

Gefunden:	Berechnet:
C = 40,61 %.	40,75 %.

Chlorbestimmung:

0,2518 g Substanz gaben 0,4084 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 40,12 %.	40,18 %.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landesuniversität zu Rostock auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis zur Ausführung gebracht.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für sein mir bewiesenes Wohlwollen und die mir jederzeit bereitwilligst gewährte Belehrung und Unterstützung meinen lebhaften und herzlichsten Dank auszusprechen.